

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-095859

(43)Date of publication of application : 22.04.1991

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 01-233366

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 08.09.1989

(72)Inventor : NAGATA MASAKATSU  
OKIYU RYUICHI  
YOSHIDA SHOTARO  
KAJI ISAO  
HASEGAWA SHOICHI  
TAN MASAYUKI

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel electrode which resists peeling from the surface of solid electrolyte by forming fuel electrode from a composite material of nickel or nickel oxide powder and yttria stabilized zirconia, and composing the composite material in predetermined component rate.

CONSTITUTION: As one part of raw material of a fuel electrode 2, yttria stabilized zirconia, which is the raw material of solid electrolyte 1, is used as common metal.

The fuel electrode 2 is formed from a composite material of yttria stabilized zirconia and nickel or nickel oxide, and the composite material is composed in such a manner that the rate of yttria stabilized zirconia, which is the raw material of solid electrolyte, is large in that portion which is nearest the solid electrolyte i.e., makes contact with the surface of the solid electrolyte, and that the rate of yttria stabilized zirconia is decreased stepwise as it separates from the solid electrolyte while the rate of nickel or nickel oxide is increased stepwise. Thus that

portion of the fuel electrode which makes contact with the solid electrolyte has strong adhesion to the solid electrolyte and has small differential thermal expansion.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-95859

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 4/86

識別記号

T  
B  
M

庁内整理番号

7623-5H  
7623-5H  
7623-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質型燃料電池

⑯ 特 願 平1-233366

⑰ 出 願 平1(1989)9月8日

⑱ 発 明 者	永 田	雅 克	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	置 站	隆 一	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 田	昭 太 郎	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	加 治	功	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	長 谷 川	正 一	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	丹	正 之	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 出 願 人	藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号			
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 武久			

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

イットリア安定化ジルコニアにて形成された固体電解質の表面に燃料電極を形成した固体電解質型燃料電池において、前記燃料電極が、ニッケルまたは酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアとの複合材料によって形成されるとともに、その複合材料の成分比率が、燃料電極の前記固体電解質側においてはイットリア安定化ジルコニアの比率が高く、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が低くなるよう設定されるときともに、固体電解質の表面から離れるにしたがって、イットリア安定化ジルコニアの比率が徐々に低下し、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が徐々に高くなるよう設定されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、固体電解質型燃料電池に関し、特に固体電解質の表面から剥離しにくい燃料電極を備えた燃料電池に関するものである。

従来の技術

周知のように燃料電池は、酸素イオンの選択透過性を有する固体電解質と、その固体電解質を挟んで配置した酸素電極および燃料電極と、燃料電池を直列に接続するために一方の電極に導通させて設けた中間接続子とを基本要素として構成されており、例えば酸素電極側に酸素ガスを流し、燃料電極側に水素ガスを流すことにより、酸素イオンが固体電解質を通過して水素ガスと反応し、それに伴って発生する電流を各電極から取り出すものである。燃料電池の基本要素のうち固体電解質は、酸素イオンの透過性に優れている外に、中性ガスが透過するのを防ぐために緻密な構造であることが必要である。

一方、固体電解質の外側に形成される燃料電極は、燃料の水素ガスが固体電解質層の表面に接触できるように多孔質に形成する必要があり、燃料

電極としては、例えば、ニッケル(Ni)や酸化ニッケル(NiO)が用いられていた。

ところがニッケルや酸化ニッケルは、固体電解質を形成しているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)との熱膨張率の違いが大きく、固体電解質の表面にニッケルまたは酸化ニッケルの燃料電極を形成した場合には、高温となる電池作動時に熱膨張し、膨張と収縮とが繰返されることにより固体電解質から剥離し易いという問題があった。

そこで、剥離しにくい燃料電極として、ニッケルまたは酸化ニッケルとジルコニアとの複合材料が開発され、従来より採用されている。

この従来より用いられているニッケルまたは酸化ニッケルとジルコニアとの複合材料の燃料電極は、スラリー法やプラズマ溶射法等により形成されている。

例えば、前記スラリー法においては、所定の比率で配合したニッケル粉末とジルコニア粉末とに溶媒を加え、混練してスラリーを調製し、このスラリーを、固体電解質層の表面に付着させた後加熱

乾燥するプロセスを繰返し行って所定の厚さに形成し、その後焼成してサーマットの燃料電極としていた。

#### 発明が解決しようとする課題

前述した従来のスラリー法によるサーマット電極の形成方法においては、ニッケルとジルコニアとを所定の比率に配合したスラリーを、固体電解質層の表面に付着させ、加熱乾燥させた後、焼成してサーマット化させて燃料電極を形成している。しかし、このようにして形成された燃料電極においてもイットリア安定化ジルコニアからなる固体電解質の熱膨張率との間にまだ差があり、長期間に亘って熱膨張と収縮とが繰返し行われると、やはり燃料電極の剥離が生じ、電池性能が低下するという問題点があった。

この発明は上記事情に鑑みなされたもので、固体電解質から剥離しにくい燃料電極を提供することを目的としている。

#### 課題を解決するための手段

上記の目的を達成するためにこの発明は、イッ

トリア安定化ジルコニアにて形成された固体電解質の表面に燃料電極を形成した固体電解質型燃料電池において、前記燃料電極が、ニッケルまたは酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアとの複合材料によって形成されるとともに、その複合材料の成分比率が、燃料電極の前記固体電解質側においてはイットリア安定化ジルコニアの比率が高く、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が低くなるよう設定されるとともに、固体電解質の表面から離れるにしたがって、イットリア安定化ジルコニアの比率が徐々に低下し、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が徐々に高くなるよう設定されていることを特徴としている。

#### 作 用

上記のように構成することにより、燃料電極の原料の一部として、固体電解質の原料であるイットリア安定化ジルコニアを共通の金属として用いる。そして、燃料電極をイットリア安定化ジルコニアと、ニッケルまたは酸化ニッケルとの複合材料で形成するとともに、この複合材料の組成を、

最も固体電解質に近い部分、すなわち固体電解質の表面と接する部分には、固体電解質の原料であるイットリア安定化ジルコニアの割合を多くし、固体電解質から離れるに従ってイットリア安定化ジルコニアの割合を段階的に減少させて、代りにニッケルまたは酸化ニッケルの割合を段階的に増加させてある。

したがって、燃料電極の固体電解質に接する最も内側の部分が、固体電解質と同じイットリア安定化ジルコニアの割合が多いため、固体電解質への接着力が強いとともに、熱膨張率の差が小さく、したがって膨張時の、熱膨張率の差による燃料電極の剥離は生じない。

そして、燃料電極の内側から外側となるにしたがって、イットリア安定化ジルコニアを含む割合が徐々に減少し、代りにニッケルまたは酸化ニッケルの割合が徐々に増加し、最も外側の部分においては、ニッケルまたは酸化ニッケルを含む割合が最も高く、したがって、電気抵抗が小さくなる。

## 実施例

以下、この発明の固体電解質型燃料電池の実施例を第1図ないし第3図を参照して説明する。

第1図は、円筒状に形成された固体電解質の外側に、スラリー法によって燃料電極を形成する第1実施例を示すもので、イットリア安定化ジルコニアからなる円筒状の固体電解質1の外周には、それぞれ等しい厚さの5つの層からなる燃料電極2が形成されている。

この燃料電極2は、スラリー法によって形成されたもので、先ず、固体電解質1の燃料と同じイットリア安定化ジルコニアの粉末を溶媒で解いたスラリー中に固体電解質1を浸漬してその外側に付着させて、イットリア安定化ジルコニアが100%の第1層3が形成される。

次に、この第1層3を乾燥させた後、イットリア安定化ジルコニア粉末を70重量%と、ニッケル粉末を30重量%とに溶媒を加え、混練して調製したスラリー中に前記固体電解質1を浸漬して

前記第1層3の外側に第2層4が形成される。

同様にして、第2層4の外側には、イットリア安定化ジルコニア粉末を50重量%と、ニッケル粉末を50重量%とに溶媒を加え、混練して調製したスラリー中に前記固体電解質1を浸漬して前記第2層4の外側に第3層5が形成される。

さらに、第3層5の外側には、イットリア安定化ジルコニア粉末を30重量%と、ニッケル粉末を70重量%とに溶媒を加え、混練して調製したスラリー中に前記固体電解質1を浸漬して前記第3層5の外側に第4層6が形成される。

そして、第4層6の外側には、ニッケル粉末を溶媒で解いたスラリー中に浸漬してその外周に付着させて、ニッケルが100%の第5層7が形成される。

次に、上記のようにして5層に形成された燃料電極2は、加熱乾燥させた後、固体電解質1とともに一体に焼結させて、固体電解質1の外周にサメット電極として形成される。

したがって、燃料電極2は、イットリア安定化

ジルコニアからなる固体電解質1の表面に、同じくイットリア安定化ジルコニア100%の層が第1層3として形成されるため、同じイットリア安定化ジルコニア同士のため固体電解質1への接着性に優れるとともに、固体電解質1との熱膨張率に差がないため、電池作動時に高温となっても、この第1層3と固体電解質1との間で剥離することはない。

また燃料電極2の第2層4は、70重量%のイットリア安定化ジルコニアに、30重量%のニッケルを含むサメットであるため、イットリア安定化ジルコニア100%の第1層3との接着性に優れるとともに、熱膨張率の差も小さいことから電池作動時に高温となって膨張しても、この第2層4と第1層3との間で剥離することはない。

同様に、燃料電極2の前記第2層4と第3層5、第3層5と第4層6および第4層6と第5層7のそれぞれの層間においても優れた接着性を示し、剥離しにくく、また、隣接する各層相互間の組成の変化が段階的であり、熱膨張率の差も小さいこ

とから、電池作動時に高温となって膨張しても、これら各層間で剥離することはない。

さらに、燃料電極2の表面となる第5層7は、ニッケルが100%の層であるため導電性に優れ、電池全体の内部抵抗の低減が図られる。

また第2図は、この発明の第2実施例を示すもので、円筒状に形成された固体電解質1の外側に、スラリー法によって5層の燃料電極12を形成する。

その際に、第1層13から第5層17までの各層は、それぞれ第1実施例の燃料電極の場合と同一の組成に形成されている。そして、前記第1実施例では5つの層を全て同じ厚さに形成したが、この第2実施例における燃料電極12においては、第1層13、第2層14、第3層15および第4層16の合計4つの層を薄く形成し、電極表面となる第5層17のみを厚く形成してある。

したがって、第1層13から第5層17までの各層の組成が、第1実施例のそれぞれ対応する第1層3～第5層7とそれぞれ同一であるため、各

層間の接着性に優れて、層間で剥離する虞はない。

そして、燃料電極12の表面となるニッケルが100%の第5層17を他の層より厚く形成することによって、電池全体の内部抵抗をより低減することができる。

また、第3図は円筒状に形成された固体電解質の外側に、プラズマ溶射法によって燃料電極を形成するこの発明の第3実施例を示すもので、イットリア安定化ジルコニアからなる円筒状の固体電解質1の外周に燃料電極22が形成されている。

この燃料電極22は、プラズマ溶射法によって形成されたもので、ニッケル粉末または酸化ニッケル粉末と、イットリア安定化ジルコニア粉末とを別々に、プラズマ溶射装置のノズルから噴出するプラズマジェット中に供給し、固体電解質1の表面に溶射してサーメット電極としたものである。

そして、溶射する際に、ニッケル粉末または酸化ニッケル粉末と、イットリア安定化ジルコニア粉末の各供給量をそれぞれ連続的に変化させて、

ている。

したがって、燃料電極22は、イットリア安定化ジルコニアからなる固体電解質1の表面に、同じくイットリア安定化ジルコニア100%の部分23が形成されるため、同じイットリア安定化ジルコニア同士のため固体電解質1への接着性に優れるとともに、固体電解質1との熱膨張率に差がないため、電池作動時に高温となっても固体電解質1から剥離することはない。

また燃料電極22の表面には、ニッケルまたは酸化ニッケルが100%の部分24が形成されるため、電池全体の内部抵抗の低減が図られる。

なお、前記第1実施例および第2実施例において燃料電極2、12のそれぞれイットリア安定化ジルコニアが100%の第1層3、13は、実質的に固体電解質2、12と同質であるので、この第1層3、13を省略し、ニッケルを30%含んだ層を第1層として形成することもできる。また前記第3実施例において燃料電極22のイットリア安定化ジルコニアが100%の部分23も同様

燃料電極22の組成を連続的に変化させている。

すなわち、プラズマ溶射法により形成された燃料電極22は、溶射開始直後においてはプラズマ溶射装置にイットリア安定化ジルコニア粉末のみを供給して、固体電解質1の表面にイットリア安定化ジルコニアが100%の部分23を形成した後、イットリア安定化ジルコニア粉末の供給を継続したままで、ニッケル粉末または酸化ニッケル粉末の供給を開始する。このときのニッケル粉末または酸化ニッケル粉末の供給量は、供給開始時は微量として徐々に増加させるとともに、ニッケル粉末または酸化ニッケル粉末の供給量が増加した分と同じ量だけイットリア安定化ジルコニア粉末の供給量を徐々に減少させて、固体電解質1から離れるにしたがってニッケルまたは酸化ニッケルの割合が増加するようにし、燃料電極22の表面となる部分においては、イットリア安定化ジルコニア粉末の供給を停止してニッケル粉末または酸化ニッケル粉末のみを供給して、ニッケルまたは酸化ニッケルが100%の部分24が形成され

る理由からこれを形成せずに、固体電解質1の表面に形成される部分から、微量のニッケル粉末を含むように形成することもできる。

#### 発明の効果

以上説明したようにこの発明の固体電解質型燃料電池は、イットリア安定化ジルコニアにて形成された固体電解質の表面に形成した燃料電極が、ニッケルまたは酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアとの複合材料によって形成されるとともに、その複合材料の成分比率が、燃料電極の前記固体電解質側においてはイットリア安定化ジルコニアの比率が高く、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が低くなるよう設定されるときに、固体電解質の表面から離れるにしたがって、イットリア安定化ジルコニアの比率が徐々に低下し、かつニッケルまたは酸化ニッケルの比率が徐々に高くなるよう設定されているので、固体電解質への燃料電極の接着性が高くなり、熱膨張等による剥離が防止され、剥離による電池性能の低下を防止することができる。また、燃料電極の表面側に

高ニッケル層が形成されて、電池全体の内部抵抗が低減される等の効果を有する。

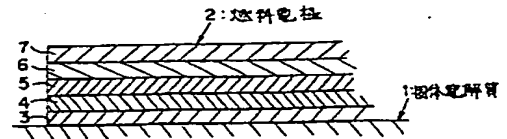
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の第1実施例の燃料電池を示す断面図、第2図は第2実施例の燃料電池を示す断面図、第3図は第3実施例の燃料電池を示す断面図である。

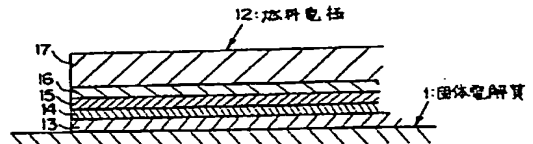
1…固体電解質、 2, 12, 22…燃料電極、  
3, 13…第1層、 4, 14…第2層、 5、  
15…第3層、 6, 16…第4層、 7, 17  
…第5層、 23…イットリア安定化ジルコニア  
が100%の部分、 24…ニッケルが100%  
の部分である。

出願人 三菱電機株式会社  
代理人 弁理士 豊田 武久

第1図



第2図



第3図

